

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303364

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

---

(51)Int.Cl.

D01F 6/54

---

(21)Application number : 2000-122870

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.2000

(72)Inventor : MIHOICHI MASAHIKO  
HANEKI HIROYASU  
FUJIWARA KAZUAKI  
MATSUMOTO TAKAHARU

---

## (54) ACRYLIC SYNTHETIC YARN HAVING EXCELLENT WHITENESS AND DYEABILITY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an acrylic synthetic yarn having a halogen content enough to secure flame retardance, maintaining whiteness, capable of improving reduction in gloss in dyeing without using a specific polymerization condition.

**SOLUTION:** This acrylic synthetic yarn is characterized in that the yarn comprises a copolymer composition obtained by mixing 40-60 pts.wt. of a halogen-containing acrylic copolymer (A) having 65-75 wt.% acetonitrile content, 25-35 wt.% halogen-containing monomer content and 0-5 wt.% sulfonic group-containing monomer content with 60-40 pts.wt. of a halogen-containing acrylic copolymer (B) having 45-55 wt.% acetonitrile content, 55-45 wt.% halogen-containing monomer content and 0-5 wt.% sulfonic group-containing monomer content and has 0.2-1 wt.% sulfur content in the mixed copolymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-303364

(P2001-303364A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

D 0 1 F 6/54

識別記号

F I

D 0 1 F 6/54

テームト\* (参考)

D 4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-122870 (P2000-122870)

(22) 出願日 平成12年4月24日 (2000. 4. 24)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 三歩一 真彦

兵庫県神戸市北区中里町2-23-9

(72) 発明者 羽木 裕康

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘

(72) 発明者 藤原 一晃

兵庫県姫路市飾東町小原485

(72) 発明者 松本 隆治

兵庫県高砂市西畑1丁目16番3号

Fターム (参考) 4L035 BB03 BB07 BB72 BB89 BB91

EE20 FF04 LB02

(54) 【発明の名称】 白度と染色性に優れたアクリル系合成繊維

(57) 【要約】

【課題】 特定の重合条件を用いることなく、難燃性を確保するに十分なハロゲン含有量を有し、白度を維持し、染色時の光沢低下を改良できるアクリル系合成繊維を提供する。

【解決手段】 アクリロニトリル含有量が65～75重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が25～35重量%、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (A) 40～60重量部とアクリロニトリル含有量が45～55重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が55～45重量%、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (B) 60～40重量部を混合した共重合体組成物で、該混合共重合体中の硫黄含有量が0.2～1重量%であることを特徴とするアクリル系合成繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル含有量が65～75重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が25～35重量%で、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (A) 40～60重量部とアクリロニトリル含有量が45～55重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が55～45重量%で、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (B) 60～40重量部を混合した共重合体組成物で、該混合共重合体中の硫黄含有量が0.2～1重量%であることを特徴とするアクリル系合成繊維。

【請求項2】 ハロゲン含有単量体が塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンである請求項1記載のアクリル系合成繊維。

【請求項3】 スルホン酸基含有単量体がパラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム及びイソプレンスルホン酸ナトリウムよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載のアクリル系合成繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来よりも白度と染色性に優れたアクリル系合成繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ハロゲンを含有するアクリル系合成繊維は、その特徴である獣毛様、難燃性の性質を生かし、フェイクファー等のハイパイル製品、カーテン、椅子張り、カーペット等のインテリア繊維製品等に広く用いられている。

【0003】 しかしながら、従来からハロゲン含有アクリル系合成繊維は、染色時の透明性低下や白度が悪い等の課題を有しており、その解決方法として、特開昭57-16912に有るように、反応性の高い特定のスルホン酸基含有ビニル単量体を特定の重合転化率条件下で共重合することにより解決する方法や、特開平10-130948に有るように酸化剤として過硫酸塩を、還元剤として亜硫酸を使用することにより解決する方法が用いられている。しかしながらこのような方法では、スルホン酸基含有ビニル単量体が限定され、安価なスルホン酸基含有ビニル単量体が使えないなど重合操作に制限が生じ、最も利便な生産に支障をきたす可能性が有るなど、コストや生産システム上の問題が有った。

【0004】 また、一般的なアクリル繊維はハロゲン含有アクリル系合成繊維に比べ、白度が良好で、染色時の透明性低下の問題も少ないが、ハロゲン含有アクリル系重合体の特徴である難燃性や獣毛様が不十分であるという問題を有している。

【0005】 さらに、特許第2566891号公報には、ハロゲン及びスルホン酸含有アクリル系共重合体2

0～60重量%とアクリロニトリル-塩化ビニル共重合体5～40重量%との混合物を紡糸することで、難燃性、収縮性、染色性及び紡糸性に優れた繊維が得られることが開示されているが、この技術では、2種類の共重合体の相溶性及び高収縮性を確保するために、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体の塩化ビニル組成比を高くする必要があり、その結果、繊維の白度が不十分であるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ハロゲン含有アクリル系共重合体に、特定のスルホン酸基含有単量体を特定の条件下で導入したり、特定の重合条件で重合すること無く、難燃性を確保するに十分なハロゲン含有量を有し、白度を維持し、染色時の光沢低下を改良できるアクリル系合成繊維を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、比較的高いアクリロニトリル含有量を有するハロゲン含有アクリル系共重合体と比較的低いアクリロニトリル含有量を有するハロゲン含有アクリル系共重合体とを混ぜ合わせ良溶媒で溶液紡糸することで、同一のアクリロニトリル含有量を有する単独の共重合体よりなる繊維に比べ、白度が向上し、染色時の透明性の低下が改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち本発明は、アクリロニトリル含有量が65～75重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が25～35重量%、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (A) 40～60重量部とアクリロニトリル含有量が45～55重量%、ハロゲン含有単量体の含有量が55～45重量%、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%であるハロゲン含有アクリル系共重合体 (B) 60～40重量部を混合した共重合体組成物で、該混合共重合体中の硫黄含有量が0.2～1重量%であることを特徴とするアクリル系合成繊維である。

【0009】 また、前記ハロゲン含有単量体は塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンであることが好ましい。

【0010】 さらに、前記スルホン酸基含有単量体はパラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム及びイソプレンスルホン酸ナトリウムよりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 本発明でいう共重合体 (A) は、アクリロニトリル含有量が65～75重量%とハロゲン含有単量体の含有量が25～35重量%で、スルホン酸基含有単量体の含有量が0～5重量%である。

【0012】 アクリロニトリルが65重量%未満であると共重合体 (B) と混合してなる繊維のねらいとする染

色性や白度が低下し、アクリロニトリルが75重量%を越えると紡糸原液中での共重合体(B)との相溶性が低下し、結果として得られた繊維の強力等の物性低下が生じる。

【0013】共重合体(B)は、アクリロニトリル含有量が45~55重量%とハロゲン含有単量体の含有量が55~45重量%で、スルホン酸基含有単量体の含有量が0~5重量部である。アクリロニトリルが45重量%未満では、共重合体(A)との紡糸原液中での相溶性が低下し、結果として得られた繊維の強力等の物性の低下が生じる。また、アクリロニトリルが55重量%を越えるとハロゲン含有量が低下し、目的の難燃性、が得られない傾向にある。

【0014】共重合体(A)と共重合体(B)は、共重合体(A)/共重合体(B)=60/40~40/60重量部の割合で混合され、(A)又は(B)のいずれかの割合が60重量部を越えると、目的の難燃性、獣毛様度が低下し、40重量部を下回ると白度、染色性の改良効果が低下する傾向にある。特に、(A)/(B)=55/45~45/55とすることが、難燃性、獣毛様を維持し白度、染色性を十分維持でき、有利である。

【0015】本発明において、難燃性や獣毛様を確保するためのハロゲン含有量とは、一般にハロゲン含有アクリル系共重合体全体として、ハロゲン含有単量体が30~70重量%の範囲であることが好ましい。難燃性はハロゲン含有単量体の増加に伴い向上するが、少なくとも30重量%必要である。また、ハロゲン含有単量体が70重量%を越えると風合いが獣毛様から遠ざかり、ベタツキ感があってボリューム感に欠けるためである。

【0016】前記スルホン酸基含有単量体としては、例えば、バラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、イソプレンスルホン酸ナトリウム(2-メチル-1, 3-ブタジエン-1-スルホン酸ナトリウム)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(アクリルアミド- $\alpha$ -ブチルスルホン酸ナトリウム)、バラスチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸(2-メチル-1, 3-ブタジエン-1-スルホン酸)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(アクリルアミド- $\alpha$ -ブチルスルホン酸)などであるが、これらに限定されるものではない。また、良好な反応性、入手のし易さの面から、バラスチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム又はイソプレンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

【0017】(A)と(B)を混合してなる共重合体中の硫黄含有量が0.2重量%より少ない場合は、繊維に十分な染色性が得られず、1重量%以上では、十分な染色性が得られるが、染料の吸尽量が飽和となり、コスト的に不利となる。効果、コストから、スルホン酸含有単量体量を0.35~0.7重量%とすることが好まし

く、さらに0.4~0.6重量%とすることが効果、コスト面から最も好ましい。また、上記の条件を満たせば、必要に応じて、アクリロニトリル、ハロゲン含有単量体、スルホン酸基含有単量体と共重合可能な他の化合物を共重合させることも可能である。

【0018】共重合体(A)と共重合体(B)は、混合して溶媒に溶解し、紡糸原液とした後、公知の方法で繊維化することができる。

【0019】これらのアクリル系共重合体の紡糸方法としては、湿式紡糸法、乾式紡糸法および半乾半湿式紡糸等、紡糸原液に溶剤を使用する紡糸方法があり、一般的には湿式紡糸が用いられる。

【0020】本発明において、紡糸原液に使用される溶媒とは、一般的に、アクリロニトリル樹脂や塩化ビニル樹脂の溶解が可能な溶媒であれば良く、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)、Nメチル-2-ピロリドン、アセトニトリル等がある。

【0021】紡糸原液は紡糸性、工程安定性を考慮し、上記の共重合体にとって溶解性の高い溶媒で溶解すれば良く、公知の一般的な溶解方法を用いることができる。紡糸原液は共重合体濃度20重量%以上として紡糸するのが好ましい。

【0022】この紡糸原液を紡糸口金より紡出し、延伸、乾燥及び熱処理を行う。湿式紡糸用の紡糸浴としては、水または水と紡糸原液に用いた同じ溶剤を混合した水溶液を用いることができる。

【0023】延伸方法は特に限定はなく、公知の延伸装置を用いることができるが、延伸倍率は4倍以上であることが好ましい。延伸倍率が4倍未満では、強度、弾性率等の物性及び光沢等の外観に劣るため好ましくない。

【0024】通常は延伸の後、必要に応じて紡糸油剤を付与した後に乾燥緻密化及び熱処理を施す。

【0025】なお必要に応じ、これらの繊維には防錆、着色防止、耐候制等に効果のある安定剤等を添加してもよい。

【0026】本発明の2種類のアクリル系共重合体樹脂を混合して得られる繊維が、白度、染色性(光沢低下がない)に優れる理由は定かではないが、共重合体(A)が白度や染色性などの繊維全体の基本的な品質を維持し、共重合体(B)が、繊維全体のハロゲン含有量を増加させアクリル系繊維独自の難燃性、獣毛様を付与していると思われる。

【0027】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。尚、実施例に先立ち、測定法等について説明する。

【0028】(硫黄含有量)三菱化学製試料燃焼装置Q

10

20

30

40

50

F-02を用い、アルゴン/O<sub>2</sub> = 100/100、加熱温度900℃、加熱時間35分の条件で燃焼ガスを0.3重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液中に吸収させ、横河製のイオンクロマトグラフィーIC-7000を使い、定量分析を行った。

【0029】(樹脂組成の測定方法)樹脂組成は、ヤナコ製CHNコーダを樹脂中の窒素含有量を測定し、この窒素分をアクリロニトリル由来の窒素分とし、アクリロニトリル含有量を計算した。

【0030】(白度測定)十分に開繊して一定量計り取った繊維を直径30mmの試料台に置いて標準光源Cのもとで色差計タイプΣ90(日本電色工業製)を使用して測定した。なお本発明では、b値が11以下、W値が80以上を合格とした。

【0031】(染色時の透明性低下)染色時の透明性低下の判定には、繊維を沸騰水中で処理し、処理後1時間おきに光沢の変化を観察。光沢が低下する時間により、透明性低下の度合を判定した。すなわち、数字の大きい方が光沢の低下が少ない。なお、染色前の光沢がないものについては、染色後の光沢低下の判断が出来ないため、0時間とした。なお本発明では1時間の染色に耐えることを前提とし、透明性低下時間が2時間以上を合格とした。

【0032】(発色性評価)

(1)染色方法

染色機(オーバーマイヤー)に繊維をセットし、ウルトラリン酸(ウルトラMT-110:御弊島化学製)にてpH約3.5に調整した染色浴を仕立て、染色機を稼働させつつ50℃に昇温した。更に合計染料濃度0.36%owfでグレー色になるように調合したカチオン染料(Maxilon Yellow/Maxilon Red/Maxilon Blue=11.5/10.3/10.7:重量比)いずれもCiba-Geigy製)を酢酸で溶解し熱湯で希釈して投入した。次いで90℃まで1分間に1℃の速度で昇温し15分間保った後、0.5℃/分で沸騰するまで昇温し、更に30分間沸騰染色した。その後5℃/分の速度で50℃まで冷却し、通常の水洗、乾燥を経て染色系を得た。

(2)発色性の測定

白度測定と同様に、グレー色に染色された繊維を十分に開繊して一定量計り取り、直径30mmの試料台に置いて標準光源Cのもとで色差計タイプΣ90(日本電色工業製)を使用してL値を測定した。なお本発明では、L値が40以下を合格とした。

【0033】(繊維強度測定)標準時引張り強さは、JIS-L1069の6.1.1に準じ、インテスコ精密万能材料試験機201N型((株)インテスコ製)を使用して測定した。なお本発明では2cN/dtex以上を合格とした。

【0034】次に実施例及び比較例で用いた共重合体の

製造例を示す。尚、以下に示す「部」は「重量部」を意味する。

【0035】(製造例1) [共重合体A-1の製造方法]

アクリロニトリル14部、塩化ビニル31.5部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル12部/Hr、過硫酸アンモニウム0.08部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。

【0036】得られた共重合体は、アクリロニトリル69.5部、塩化ビニル30.5部で、硫黄含有量は0.26重量%であった。

【0037】(製造例2) [共重合体A-2の製造方法]

アクリロニトリル15部、塩化ビニル21.5部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル14部/Hr、過硫酸アンモニウム0.08部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル79.3部、塩化ビニル20.7部で、硫黄含有量0.24重量%であった。

【0038】(製造例3) [共重合体A-3の製造方法]

アクリロニトリル13部、塩化ビニル32.9部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.22部/Hr、アクリロニトリル11.8部/Hr、過硫酸アンモニウム0.08部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル67.8部、塩化ビニル32.2部で、硫黄含有量0.35重量%であった。

【0039】(製造例4) [共重合体A-4の製造方法]

アクリロニトリル7部、塩化ビニリデン3.5部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル12.9部/Hr、塩化ビニリデン6.9部/Hr、過硫酸アンモニウム0.08部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル66.5部、塩化ビニ

リデン33.5部で、硫黄含有量0.25重量%であった。

【0040】（製造例5）〔共重合体B-1の製造方法〕

アクリロニトリル5部、塩化ビニル51.3部、ラウリル硫酸ソーダ0.87部、水177部、亜硫酸水素ナトリウム0.22部、亜硫酸ガス0.43部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル9.6部/Hr、過硫酸アンモニウム0.05部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル49.5部、塩化ビニル50.5部で、硫黄含有量0.28重量%であった。

【0041】（製造例6）〔共重合体B-2の製造方法〕

アクリロニトリル4部、塩化ビニル61.3部、ラウリル硫酸ソーダ0.87部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.22部、亜硫酸ガス0.43部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル7.6部/Hr、過硫酸アンモニウム0.08部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル40.6部、塩化ビニル59.4部で、硫黄含有量0.30重量%であった。

【0042】（製造例7）〔共重合体B-3の製造方法〕

アクリロニトリル5.5部、塩化ビニル48部、ラウリル硫酸ソーダ0.87部、水177部、亜硫酸水素ナトリウム0.22部、亜硫酸ガス0.43部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.44部/Hr、アクリロニトリル9.9部/Hr、過硫酸アンモニウム0.05部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル51.5部、塩化ビニル48.5部で、硫黄含有量0.55重量%であった。

【0043】（製造例8）〔共重合体B-4の製造方法〕

アクリロニトリル5部、塩化ビニリデン5.3部、ラウリル硫酸ソーダ0.87部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.22部、亜硫酸ガス0.43部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル9.2部/Hr、塩化ビニリデン10.6部/Hr、過硫酸アンモニウム0.05部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル48.5部、塩化ビニリデン51.5部

で、硫黄含有量0.25重量%であった。

【0044】（製造例9）〔比較樹脂C-1の製造方法〕

アクリロニトリル6.5部、塩化ビニル40.3部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル11.7部/Hr、過硫酸アンモニウム0.16部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル61.1部、塩化ビニル38.9部で、硫黄含有量0.26重量%であった。

【0045】（製造例10）〔比較樹脂C-2の製造方法〕

アクリロニトリル6部、塩化ビニル41.3部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル11.6部/Hr、過硫酸アンモニウム0.16部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル59.4部、塩化ビニル40.6部で、硫黄含有量0.25重量%であった。

【0046】（製造例11）〔比較樹脂C-3の製造方法〕

アクリロニトリル6部、塩化ビニル44.9部、水200部、ラウリル硫酸ソーダ0.87部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル10.8部/Hr、過硫酸アンモニウム0.16部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル56.3部、塩化ビニル43.7部で、硫黄含有量0.25重量%であった。

【0047】（製造例12）〔比較樹脂C-4の製造方法〕

アクリロニトリル6.5部、塩化ビニル40.7部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレープに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.33部/Hr、アクリロニトリル11.4部/Hr、過硫酸アンモニウム0.16部/Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。得られた共重合体は、アクリロニトリル59.8部、塩化ビニル40.2部で、硫黄含有量0.45重量%であった。

【0048】（製造例13）〔比較樹脂C-5の製造方

法]

アクリロニトリル6部、塩化ビニリデン4.3部、水200部、亜硫酸水素ナトリウム0.9部、亜硫酸ガス0.6部、硫酸第1鉄0.001部、過硫酸アンモニウム0.03部をオートクレーブに仕込み、重合温度50℃でバラスチレンスルホン酸ナトリウムを0.11部/Hr、アクリロニトリル11.2部/Hr、塩化ビニリデン8.6部/Hr、過硫酸アンモニウム0.16部/\*

(表1)

	共重合体名	樹脂組成	硫黄含有量(重量%)
製造例1	A-1	AN/VC=69.5/30.5	0.26
製造例2	A-2	AN/VC=79.3/20.7	0.24
製造例3	A-3	AN/VC=67.8/32.2	0.35
製造例4	A-4	AN/VD=66.5/33.5	0.25
製造例5	B-1	AN/VC=49.5/50.5	0.28
製造例6	B-2	AN/VC=40.6/59.4	0.30
製造例7	B-3	AN/VC=51.5/48.5	0.55
製造例8	B-4	AN/VD=48.5/51.5	0.25
製造例9	C-1	AN/VC=61.1/38.9	0.26
製造例10	C-2	AN/VC=59.4/40.6	0.25
製造例11	C-3	AN/VC=56.3/43.7	0.25
製造例12	C-4	AN/VC=59.8/40.2	0.45
製造例13	C-5	AN/VD=58.2/41.8	0.26

AN:アクリロニトリル VC:塩化ビニル VD:塩化ビニリデン

\* Hrで追加しながら4時間30分重合を行った。

【0049】得られた共重合体は、アクリロニトリル58.2部、塩化ビニリデン41.8部で、硫黄含有量0.26重量%であった。製造例1~13で得られた共重合体の組成一覧を表1に示した。

【0050】

【表1】

【0051】(実施例1)共重合体A-1、B-1を重量比58/42の割合でDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。口径0.18ミリ、ホール数100ホールのノズルを用い、20℃-70%DMAc水溶液の凝固浴中に押し出し、80℃熱水中で6倍に延伸、水洗後、120℃×5分の乾燥、145℃×3分の緊張状態で熱処理を行い、17dtexの繊維を得た。

【0052】(比較例1)共重合体C-1をDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0053】(実施例2)共重合体A-1、B-1を重量比49/51の割合でDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0054】(比較例2)共重合体C-2をDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0055】(比較例3)共重合体A-2、B-2を重量比48.5/51.5の割合でDMAcに溶解し、樹

脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0056】(比較例4)共重合体A-1、B-1を重量比34/66の割合でDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0057】(比較例5)共重合体C-3をDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0058】(実施例3)共重合体A-3、B-3を重量比51/49の割合でDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0059】(比較例6)共重合体C-4をDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。得られた繊維特性を表2に示す。

【0060】

【表2】

11  
(表2)

	使用樹脂	AN/ハロゲン含有 単量体比	白度 (b/W)	染色後の透 明性低下時 間(hr)	発色性 (L)	強度 (cN/dtex)
実施例 1	A-1/B-1= 58/42	AN/VC= 61.1/38.9	10.0/81	3	34	2.9
比較例 1	C-1	AN/VC= 61.1/38.9	11.8/79	1	42	3.0
実施例 2	A-1/B-1= 49/51	AN/VC= 59.3/40.7	10.3/81	3	36	2.8
比較例 2	C-2	AN/VC= 59.4/40.6	12.0/78	1	41	2.6
比較例 3	A-2/B-2= 48.5/51.5	AN/VC= 59.4/40.6	9.5/82	2	49	1.3
比較例 4	A-1/B-1= 34/66	AN/VC= 56.3/43.7	11.5/78	1	43	2.6
比較例 5	C-3	AN/VC= 56.3/43.7	12.0/78	0	44	2.7
実施例 3	A-3/B-3= 51/49	AN/VC= 59.8/40.2	10.4/81	4	35	3.0
比較例 6	C-4	AN/VC= 59.8/40.2	11.8/78	3	36	2.9

AN: アクリロニトリル VC: 塩化ビニル

【0061】実施例1と比較例1、実施例2と比較例2は本発明の範囲の2種類の樹脂を用いて得られる繊維の方が、同一のアクリロニトリル含有量（ハロゲン含有単量体含有量）を有する単独の共重合体よりなる繊維よりも白度、染色時の透明性低下時間及び発色性に優れていることが判る。実施例3と比較例6も同様に、本発明の実施例3は白度が改善されていることが判る。比較例3に用いた樹脂A-2は本発明範囲外であり相溶性が悪いためか強度及び発色性が大幅に劣っていることが判る。また、本発明範囲外である比較例4は単独の同一アクリロニトリル含有量の共重合体を用いた比較例5と同様、白度、染色時の透明性低下時間及び発色性に劣り、改良\*

(表3)

	使用樹脂	AN/ハロゲン含有 単量体比	白度 (b/W)	染色後の透 明性低下時 間(hr)	発色性 (L)	強度 (cN/dtex)
実施例 4	A-4/B-4= 54/46	AN/VD= 58.2/41.8	9.0/82	3	34	3.1
比較例 7	C-5	AN/VD= 58.2/41.8	9.8/81	1	39	2.8

AN: アクリロニトリル VD: 塩化ビニリデン

【0065】実施例4と比較例7はハロゲン含有単量体として塩化ビニリデンを用いたものである。前述の塩化ビニルの場合と同様、本発明の範囲の2種類の樹脂を用いて得られる繊維の方が、同一のアクリロニトリル含有量（ハロゲン含有単量体含有量）を有する単独の共重合体よりなる繊維よりも白度、染色時の透明性低下時間に

\* 効果が無いことが判る。

20 【0062】（実施例4）共重合体A-4、B-4を重量比54/46の割合でDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。凝固浴濃度を65%とする以外は実施例1と同様な方法で17dtexの繊維を得た。

【0063】（比較例7）共重合体C-5をDMAcに溶解し、樹脂濃度32重量%の紡糸原液を得た。実施例4と同様な方法で17dtexの繊維を得た。得られた繊維特性を表3に示す。

【0064】

【表3】

優れていることが判る。

【0066】

40 【発明の効果】本発明のアクリル系共重合体樹脂を良溶媒を用いて溶液紡糸することにより、難燃性や獣毛性を損なうことなく、優れた白度、染色後の透明性低下の極めて少ない合成繊維を得ることができる。